

PCT/JP03/11507

09.09.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月 9日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-262202

[ST. 10/C]: [JP2002-262202]

出 願 人  
Applicant(s): 協和油化株式会社

REC'D 23 OCT 2003

WIPO

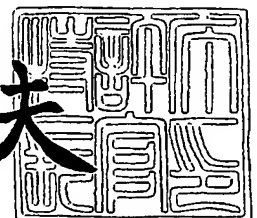
PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 H13-232YT3

【提出日】 平成14年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C119/042

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社  
四日市研究所内

【氏名】 山崎 健志

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社  
四日市研究所内

【氏名】 岩佐 智弘

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社  
四日市研究所内

【氏名】 二本松 俊彦

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社  
四日市研究所内

【氏名】 久村 孝治

【特許出願人】

【識別番号】 000162607

【氏名又は名称】 協和油化株式会社

【代表者】 張 將司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008419

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

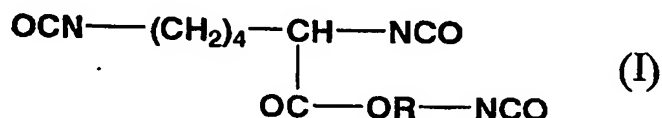
【書類名】 明細書

【発明の名称】 リジンエステルトリイソシアネート及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素雰囲気下および遮光条件下、40℃で、2週間保存した場合の色相（APHA）の変化が20以下である一般式（I）

【化1】



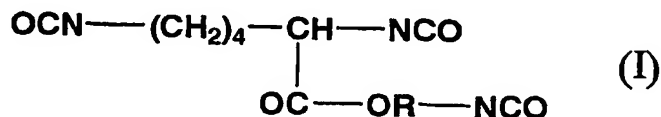
（式中、Rは、低級アルキレンを表す）で表されるリジンエステルトリイソシアネート。

【請求項2】 Rがエチレンである、請求項1記載のリジンエステルトリイソシアネート。

【請求項3】 保存前の色相（APHA）が50以下である請求項1または2記載のリジンエステルトリイソシアネート。

【請求項4】 一般式（I）

【化2】



（式中、Rは、前記と同義である）で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を、10～40℃の範囲の温度で接触させる工程を含むことを特徴とする該一般式（I）で表されるリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

【請求項5】 一般式（I）で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物の色相（APHA）が100以上である請求項4記載のリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

【請求項 6】 一般式 (I) で表されるリジンエステルトリイソシアネートを  
含む混合物が、対応するトリアミンまたはその塩とホスゲンとを反応させて得られ  
る反応液である請求項 4 または 5 に記載のリジンエステルトリイソシアネートの  
製造法。

【請求項 7】 一般式 (I) で表されるリジンエステルトリイソシアネートを  
含む混合物と活性炭とを接触させる工程の後、得られた混合液を薄膜蒸留に付す工  
程を行う請求項 4 ～ 6 のいずれかに記載のリジンエステルトリイソシアネートの  
製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗料等の用途に有用である経時的な着色の少ないリジンエステルト  
リイソシアネート及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

脂肪族イソシアネートは、対応するアミンまたはその塩をホスゲンと反応させ  
、得られた粗イソシアネートを精留に付して製品となされているが、製品が黄色  
等に着色することがある。着色は、脂肪族イソシアネートを塗料等の用途に使用  
する場合、大きな問題となる。

【0003】

従来の方法では、精留前に活性炭及び／または金属ハロゲン化物と接触させる  
色相の優れたリジンエステルトリイソシアネートの製造方法が報告されており、  
この方法により、色相 (APHA) 50 以下のリジンエステルトリイソシアネー  
トの製造が可能とされている (例えば、特許文献 1 参照。)。しかしながら、該  
公報における全ての実施例では、色相の高いリジンエステルトリイソシアネート  
を含む混合物に活性炭及び／または金属ハロゲン化物を 130℃ で接触させる処  
理を行っており、この方法によって得られるリジンエステルトリイソシアネート  
は、長期保存中に色相の劣化が起こり、塗料等の用途に使用する場合、実用上、  
満足されるものではない。

【0004】

【特許文献1】 特開2002-3462号公報（段落番号0022～0030）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、経時的な着色の少ないリジンエステルトリイソシアネート及びその製造法を提供することにある。

【0006】

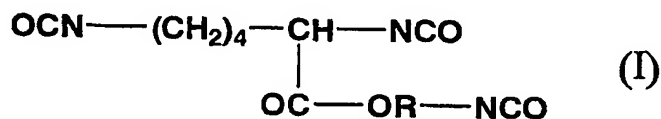
【課題を解決するための手段】

本発明は、以下の（1）～（7）を提供する。

（1）窒素雰囲気下および遮光条件下、40℃で、2週間保存した場合の色相（APHA）の変化が20以下である一般式（I）

【0007】

【化3】



【0008】

（式中、Rは、低級アルキレンを表す）で表されるリジンエステルトリイソシアネート。

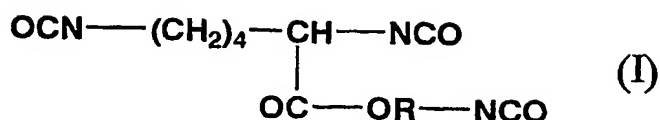
（2）Rがエチレンである、（1）記載のリジンエステルトリイソシアネート。

（3）保存前の色相（APHA）が50以下である（1）または（2）記載のリジンエステルトリイソシアネート。

（4）一般式（I）

【0009】

## 【化 4】



## 【0010】

(式中、Rは、前記と同義である)で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を、10～40℃の範囲の温度で接触させる工程を含むことを特徴とする該一般式(I)で表されるリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

(5) 一般式(I)で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物の色相(APHA)が100以上である(4)記載のリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

(6) 一般式(I)で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物が、対応するトリアミンまたはその塩とホスゲンを反応させて得られる反応液である(4)または(5)に記載のリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

(7) 一般式(I)で表されるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を接触させる工程の後、得られた混合液を薄膜蒸留に付す工程を行う(4)～(6)のいずれかに記載のリジンエステルトリイソシアネートの製造法。

## 【0011】

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

一般式(I)中の基の定義において、低級アルキレンとしては、例えば、炭素数2～6の直鎖または分枝状のアルキレンがあげられ、その具体例としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘプチレン、イソブチレン、ペンチレン、ヘキシレン等があげられるが、中でもエチレンが好ましい。以下、一般式(I)で表されるリジンエステルトリイソシアネートを、単にリジンエステルトリイソシアネートと表現することもある。

## 【0013】

本発明の製造法の原料となるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物は、色相（APHA）が100以上であるものが好ましく、200以上であるものがより好ましい。

本発明の製造法の原料となるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物は、いかなる方法で得られたものでもよく、例えば、貯蔵時に色相が劣化したリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物、対応するトリアミンまたはその塩とホスゲンとを反応させて得られる反応液を、必要に応じて蒸留して得られるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物等があげられる。後者の混合物の入手方法を以下に詳細に説明する。

## 【0014】

上記トリアミン（リジンβ-アミノエチルエステル等）またはその塩は、例えば、特開平5-65253号公報記載の方法等またはそれらに準じて製造することができる。例えば、リジン塩酸塩とアミノアルコールまたはその塩酸塩を塩化水素ガス通気下に減圧で水を除去しながらエステル化反応させ、さらに反応液からメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール系の溶媒等を用いて晶析により単離して製造することができる。さらに必要に応じて、再結晶や脱水操作に付してもよい。

## 【0015】

該トリアミンの塩としては、例えば、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩等の無機酸塩やp-トルエンスルホン酸塩等の有機酸塩等があげられ、中でも塩酸塩が好ましい。

該トリアミンまたはその塩とホスゲンとの反応は、例えば、特公昭60-26775号記載の方法等に準じて芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン等）、塩素化芳香族炭化水素（クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン等）、塩素化脂肪族炭化水素（トリクロロエタン等）、塩素化脂環式炭化水素（クロロシクロヘキサン等）等の不活性溶媒中に、該トリアミンまたはその塩を懸濁させて、好ましくは80～150℃の範囲の温度で、得られた懸濁液中にホスゲン



を流通して行われる。

#### 【0016】

ホスゲンは、好ましくは、該トリアミンまたはその塩の1つのアミノ基に対して5～15当量の範囲で使用される。

ホスゲンと反応させた後に得られる反応液を、そのまま本発明の製造法の原料となるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物とすることもできるが、好ましくは、該反応液を蒸留（好ましくは40～150℃の範囲の温度、0.8～2.0 kPaの範囲の圧力）に付すこと等により、本発明の製造法の原料となるリジンエステルトリイソシアネートを含む混合物とすることもできる。

#### 【0017】

次に、本発明の製造法について説明する。

活性炭に含まれる水分量は、好ましくは30重量%以下であり、さらには20重量%以下であることがより好ましい。

活性炭の使用量は、リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物に対して、0.01～100重量%であるのが好ましく、さらには0.1～50重量%であるのが好ましく、さらには0.5～20重量%であるのがより好ましい。

#### 【0018】

リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を接触させる温度は、10～40℃の範囲の温度であるが、10～30℃の範囲の温度であるのが好ましい。

リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を接触させる際には、溶媒を使用してもよく、該溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶媒、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、エチルー3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒等があげられる。該溶媒の使用量は、リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物に対して0.1～

20倍量（重量比）であるのが好ましく、さらには0.1～10倍量（重量比）であるのがより好ましい。

#### 【0019】

リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭との接触時間は、特には限定されないが、通常、5分間～10時間の範囲であるのが好ましい。また、接触の方法としては、バッチ式処理、連続処理のいずれでもよい。接触時の圧力は、常圧でもよいが、加圧または減圧下でもよい。

前記の接触の後、濾過により活性炭を除くことにより得られる濾液をさらに、薄膜蒸留に付すのが好ましい。薄膜蒸留は、圧力13.3Pa以下、温度80～250℃の範囲で行うのが好ましく、さらには0.000001～13.3Paの範囲の圧力、100～180℃の範囲の温度で行うのがより好ましい。

#### 【0020】

また、リジンエステルトリイソシアネートを含む混合物と活性炭を接触させる工程は、2回以上繰り返し行ってもよい。

本発明の製造法により得られるものを含め、本発明のリジンエステルトリイソシアネートは、APHA50以下であるのが好ましい。

また、本発明のリジンエステルトリイソシアネートは、窒素雰囲気下および遮光条件下、40℃で、2週間保存した場合、APHAの変化が20以下であり、APHAの変化が10以下であるのが好ましい。

#### 【0021】

本発明のリジンエステルトリイソシアネートは経時的な着色が少なく、特に塗料等の用途に有用である。

#### 【0022】

##### 【実施例】

実施例1、比較例1、2で得られるリジンイソシアネート- $\beta$ -イソシアネートエチルエステル(LTI)の純度は、以下の方法により高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により分析した。

(HPLC分析用サンプルの調製及びその分析方法)

1) アニリン約1.0mlをサンプル瓶にとる。

- 2) さらに、L T I 約 50 m g をサンプル瓶にとる。
- 3) アセトニトリル約 1.5 m l を添加後、5 分間放置し、さらに、内部標準物質であるベンゾフェノン 200 m g を加える。
- 4) 希釈溶媒（エタノール／アセトニトリル＝2／1：容量比）100 m l を加え、さらに 85 % リン酸水溶液 50  $\mu$  l を加えて溶液とする。
- 5) 上記のサンプル溶液 1 m l をとり、希釈溶媒（エタノール／アセトニトリル＝2／1：容量比）5 m l にて希釈後に H P L C にて分析する。

**【0023】**

（H P L C 分析条件）

カラム：YMC A312（ワイエムシー株式会社製：6×150 mm）

カラム温度：40℃

移動相：アセトニトリル／メタノール／0.05%リン酸水溶液＝4／1／5（容量比）

流量：2 m l／分

検出：U V（240 n m）

色相（A P H A）の測定は、J I S K1545の方法に準じて行った。

**【0024】**

J I S K1545の方法を以下に詳しく説明する。

試料を比色管の標線まで入れ、適当な白色板上に並べて置き、比色管を白色板から少し離して、上方から目視によって比較し、試料の色に最も近似した色の標準液を決定し、その A P H A 番号を色相とする。

A P H A 500の標準液は、以下のようにして作成する。白金 0.500 g を含むように塩化白金酸カリウム約 1.25 g と、コバルト 0.250 g を含むように塩化コバルト約 1 g とを塩酸約 100 m l に溶解し、水でうすめて 1000 m l にし、これを A P H A 500の標準液とする。また、例えば、A P H A 10の標準液は、A P H A 500の標準液 2.0 m l と水 98.0 m l を混合して作成する。

**【0025】**

参考例 1：L T I を含む混合物の製造

リジン-塩酸塩 102 g とエタノールアミン 109 g を混合し、エタノールアミンに対して 1.2 倍モルに相当する量の塩化水素ガスを 2 時間かけて吹き込んだ。その後、120℃にて 33 kPa に調整しながら、さらに 0.2 L/mol リジン-塩酸塩/分で塩化水素ガスを流通させ、7 時間保持した。反応後、メタノールと n-ブタノールとの混合溶媒にて晶析した。濾過して濾物を得て、さらに 60℃、6.6 Pa で減圧乾燥し、リジン-β-アミノエチルエステル三塩酸塩 100 g を得た。

#### 【0026】

このリジン-β-アミノエチルエステル三塩酸塩 100 g を o-ジクロロベンゼン 500 g と混合し、130℃に加熱しながら、3 mol/リジン-β-アミノエチルエステル三塩酸塩/時間の流量でホスゲンガスを 12 時間吹き込んだ。その後、窒素ガスを吹き込み脱ホスゲンを行い、o-ジクロロベンゼンを、1.3 kPa、50～120℃で留去し、純度 80% の LTI を含む混合物 100 g を得た。

#### 【0027】

##### 実施例 1

参考例 1 で得られた純度 80% の LTI を含む混合物 100 g に活性炭 3 g (粗 LTI に対し 3.0 重量%) を添加して、25℃で 2 時間攪拌した。その後、濾過により活性炭を含む固形分を除いた。さらに得られた濾液 91 g に活性炭 2.7 g (濾液に対し 3.0 重量%) を添加して、25℃で 2 時間攪拌し、その後、濾過により活性炭を含む固形分を除いた。得られた濾液を流下薄膜式分子蒸留機 [柴田科学器械工業株式会社製 柴田分子蒸留装置 (MS-300 型)、以下の実施例、比較例においても同じ装置を使用した] により、6.6 Pa の圧力で 140℃にて蒸留し、純度 99% の LTI 65 g を得た。この LTI の色相 (APHA) は 25 であった。

#### 【0028】

この LTI をガラス製の十分に窒素置換したサンプル瓶に入れ、40℃、遮光条件で保存したところ、2 週間後の LTI の色相 (APHA) は 30 であった。

#### 【0029】

## 比較例 1

参考例 1 で得られた純度 80% の L T I を含む混合物 100 g を活性炭処理せずに実施例 1 と同様の条件で流下薄膜式分子蒸留機にて蒸留したところ、純度 98% の L T I 80 g を得た。この L T I の色相 (A P H A) は 200 であった。この L T I を十分に窒素置換したガラス製のサンプル瓶に入れ、40℃、遮光条件で保存したところ、2 週間後の L T I の色相 (A P H A) は 500 であった。

## 【0030】

## 比較例 2 (特開 2000-3462 号公報の実施例の方法)

参考例 1 で得られた純度 80% の L T I を含む混合物 100 g に活性炭 0.5 g (粗 L T I に対し 0.5 重量%)、塩化亜鉛 0.5 g を添加して、130℃で 2 時間攪拌した。その後、濾過により活性炭と塩化亜鉛を含む固形分を除き、得られた濾液を実施例 1 と同様の条件で流下薄膜式分子蒸留機にて蒸留したところ、純度 99% の L T I 70 g を得た。この L T I の色相 (A P H A) は 30 であった。この L T I を十分に窒素置換したガラス製のサンプル瓶に入れ、40℃、遮光条件で保存したところ、2 週間後の L T I の色相 (A P H A) は 80 であった。

## 【0031】

## 【発明の効果】

本発明により、経時的な着色の少ないリジンエステルトリイソシアネート及びその製造法が提供される。

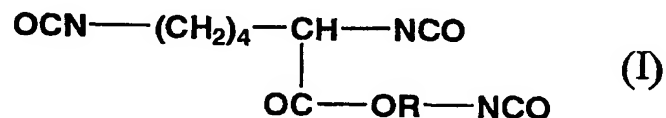
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、経時的な着色の少ないリジンエステルトリイソシアネート及びその製造法を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、窒素雰囲気下および遮光条件下、40℃で、2週間保存した場合の色相（APHA）の変化が20以下である一般式（I）

【化5】



（式中、Rは、低級アルキレンを表す）で表されるリジンエステルトリイソシアネート等を提供する。

本発明のリジンエステルトリイソシアネートは経時的な着色が少なく、特に塗料等の用途に有用である。

【選択図】 なし

特願 2002-262202

出願人履歴情報

識別番号

[000162607]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

氏 名

協和油化株式会社